

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-302751

(43)Date of publication of application : 24.10.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G08F 2/44
C08F283/00
C08F290/10
G03F 7/027
G03F 7/037
G03F 7/038
G03F 7/075

(21)Application number : 2002-106138

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.2002

(72)Inventor : OKADA YOSHIFUMI
KOKAWARA KAORU
YAMANAKA TOSHIO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND DRY FILM RESIST USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition having photosensitivity and flame resistance, excellent in heat resistance while having satisfactory mechanical strength and excellent also in workability and adhesiveness and to provide a photosensitive dry film resist using the same.

SOLUTION: The photosensitive resin composition comprises (a) a phosphazene compound having at least one polymerizable functional group, per molecule, selected from vinyl, allyl, acryloyloxy, methacryloyloxy, acryloyl and methacryloyl, (b) a soluble polyimide, (c) a compound having a carbon-carbon double bond and (d) a photoreaction initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-302751
(P2003-302751A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
	5 1 2		5 1 2 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 2 6
283/00		283/00	4 J 0 2 7
290/10		290/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-106138(P2002-106138)

(22) 出願日 平成14年4月9日 (2002. 4. 9)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岡田 好史

大阪府摂津市島飼西5-1-1

(72) 発明者 高河原 薫

大阪府摂津市島飼西5-1-1

(72) 発明者 山中 俊夫

大阪府摂津市島飼西5-1-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いたドライフィルムレジスト

(57) 【要約】

【課題】 感光性および難燃性をゆうし、充分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、更に加工性、接着性に優れた感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性ドライフィルムレジストを提供することを目的とする。

【解決手段】 (a) 分子中に、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる重合性官能基を少なくとも1個有するホスファゼン化合物、(b) 可溶性ポリイミド、(c) 炭素-炭素二重結合を有する化合物、(d) 光反応開始剤を含有する感光性樹脂組成物を用いることにより、上記問題を解決することが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 分子中に、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる重合性官能基を少なくとも1個有するホスファゼン化合物、

b) 可溶性ポリイミドを必須成分とする感光性樹脂組成物。

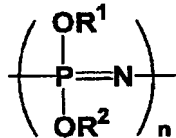
【請求項2】 請求項1記載の2成分に加え c) 炭素-炭素二重結合を有する化合物必須成分とする感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2記載の3成分に加え d) 光反応開始剤を必須成分とする感光性樹脂組成物。

【請求項4】 a) 成分が分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰返し数3~10000のホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項1~3いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

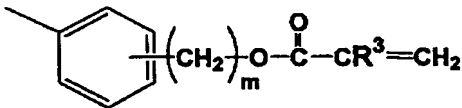
【請求項5】 a) 成分のホスファゼン化合物が、一般式(1)

【化1】



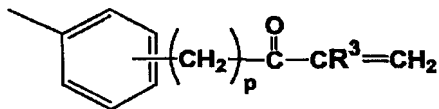
〔式中、R¹及びR²は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数6~14のヒドロキシアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数8~18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式(2)

【化2】



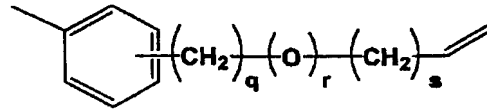
〔式中R³は水素原子又はメチル基を示す。mは0~6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(3)

【化3】



〔式中R³は上記に同じ。pは0~6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(4)

【化4】



〔q、sは0~6の数、rは0又は1の数を示す。〕で表される末端にビニル基を有する置換基で置換されたフェニル基を示す。但し、n個のR¹及びR²のうち、少なくとも一つは一般式(2)、一般式(3)又は一般式(4)で表される置換フェニル基を示すものとする。n

は3~10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(OR¹)₃、基-N=P(OR²)₃、基-N=P(=O)OR¹又は基-N=P(=O)OR²を示し、窒素原子側は基-P(OR¹)₄、基-P(OR²)₄、基-P(=O)(OR¹)₂又は基-P(=O)(OR²)₂を示す。R¹及びR²は前記と同じ。)で表わされる重合性官能基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~4いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5いずれか記載の感光性樹脂組成物を用いることを特徴とする感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項7】 請求項6記載の感光性ドライフィルムレジストをプリント基板のカバーレイとして用いることを特徴とする感光性カバーレイフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感光性樹脂組成物、およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジストに関し、より詳しくは特に電子材料の分野で使用されるプリント基板用あるいは、ハードディスク用サスペンションに用いられ、接着剤を介さずに直接積層される耐熱性の感光性カバーレイフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が急速に進んでおり、それに伴い電子部品の小型化や軽量化が求められている。このため、電子部品を実装する配線板も通常のリジッドプリント配線板に比べ、可撓性のあるフレキシブルプリント配線板(以下FPCという)が従来にも増して注目され急激に需要を増している。

【0003】 ところで、このFPCには導体面を保護する目的で表面にカバーレイフィルムと呼ばれる高分子フィルムが貼り合わされている。このカバーレイフィルムを導体面の表面に接着する方法としては、所定の形状に加工した片面に接着剤の付いたカバーレイフィルムをFPCに重ね、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。しかし、ここで用いられる接着

剤はエポキシ系やアクリル系接着剤等が主流であり、半田耐熱性や高温時の接着強度などの耐熱性が低かったり、可撓性に乏しかったりしカバーレイフィルムに用いられるポリイミドフィルムの性能を充分活かすことができなかった。

【0004】また、従来のエポキシ系やアクリル系の接着剤を使用して、カバーレイフィルムをFPCに貼り合わせる場合、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をしておかなければならない。しかし、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのが困難なだけでなく、カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近く、作業性及び位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

【0005】これらの作業性及び位置精度を改善するために、感光性組成物を導体面に塗布し保護層を形成する方法や、感光性カバーレイフィルム（感光性ドライフィルムレジストをカバーレイフィルムとして用いたもの）の開発がなされ、作業性及び位置精度は向上した。

【0006】ところが上記の感光性カバーレイフィルムには、アクリル系の樹脂が用いられているため、耐熱温度やフィルムの脆性が十分ではなく、また難燃性がまったくないものであった。これらの問題改善のために感光性ポリイミドが求められ、エステル結合を介してメタクロイル基を導入した感光性ポリイミド（特公昭55-030207、特公昭55-041422）やメタクロイル基を有するアミン化合物あるいはジイソシアネート化合物をポリアミド酸のカルボキシル基部位に導入した感光性ポリイミド（特開昭54-145794、特開昭59-160140、特開平03-170547、特開平03-186847、特開昭61-118424）が開発された。

【0007】しかし、これらの感光性ポリイミドは、ポリアミド酸の状態では露光・現像したのちにイミド化して初めて得られるため250℃以上の温度をFPCにかけなければならなかったこと、感光性ポリイミドによってはアクロイル基を熱により除去する必要がある際に膜厚減少が大きいという問題があり、FPC用途には用いられていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこでこの様な従来の問題点を解決し、感光性および難燃性を有し、充分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、更に加工性、接着性に優れた感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性ドライフィルムレジストを目的とする。またこのドライフィルムレジストをフレキシブルプリント基板に積層し、良好な物性を示す感光性カバーレイフィルムを提供することも目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の新規な感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストを提供するものであり、これにより上記課題を解決する。

(1) a) 分子中に、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる重合性官能基を少なくとも1個有するホスファゼン化合物、b) 可溶性ポリイミドを必須成分とする感光性樹脂組成物。

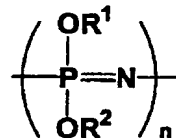
10 (2) 請求項1記載の2成分に加えc) 炭素-炭素二重結合を有する化合物必須成分とする感光性樹脂組成物。

(3) 請求項2記載の3成分に加えd) 光反応開始剤を必須成分とする感光性樹脂組成物。

(4) a) 成分が分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰返し数3~10000のホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項1~3いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

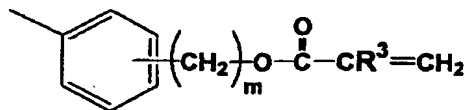
(5) a) 成分のホスファゼン化合物が、一般式

(1)
【0010】
【化5】



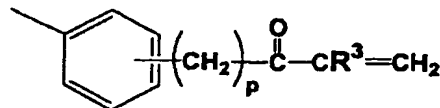
30 【式中、R¹及びR²は同一又は異なって、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数6~14のヒドロキシアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数8~18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式

(2)
【0011】
【化6】



【式中R³は水素原子又はメチル基を示す。mは0~6の数を示す。】で表される基、又は一般式(3)

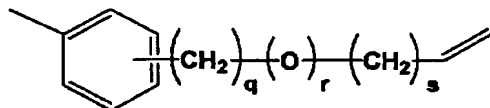
【0012】
【化7】



〔式中R³は上記に同じ。pは0～6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(4)

〔0013〕

〔化8〕



〔q, sは0～6の数、rは0又は1の数を示す。〕で表される末端にビニル基を有する置換基で置換されたフェニル基を示す。但し、n個のR¹及びR²のうち、少なくとも一つは一般式(2)、一般式(3)又は一般式(4)で表される置換フェニル基を示すものとする。nは3～10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(OR¹)₃、基-N=P(OR²)₃、基-N=P(=O)OR¹又は基-N=P(=O)OR²を示し、窒素原子側は基-P(OR¹)₃、基-P(OR²)₃、基-P(=O)(OR¹)₂又は基-P(=O)(OR²)₂を示す。R¹及びR²は前記と同じ。〕で表わされる重合性官能基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

(6) 請求項1～5いずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いることを特徴とする感光性ドライフィルムレジスト。

(7) 請求項6記載の感光性ドライフィルムレジストをプリント基板のカバーレイとして用いることを特徴とする感光性カバーレイフィルム。

〔0014〕

〔発明の実施の形態〕まず本発明に用いられるホスファゼン化合物について説明する。本発明の感光性樹脂組成物には、重合性官能基を有するホスファゼン化合物のうちから選ばれる少なくとも1種が配合される。ここで、重合性官能基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びこれらを含有する各種の基等を例示できる。尚、本明細書に於いて「(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基」とは、アクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシ基(メタアクリロイルオキシ基)又はメタクリロイルオキシアルキル基(メタアクリロイルオキシアルキル基)の各基を、また「(メタ)アクリロイル(アルキル)基」とは、アクリロイル基、アクリロイルアルキル基、メタクリロイル基(メタアクリロイル基)又はメタクリロイルアルキル基(メタアクリロイルアルキル基)の各基を示す。また、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基(メタアクリロイルオキシ基)は、

慣用的にはアクリル基、メタクリル基(メタアクリル基)とも呼ばれることがある。

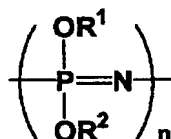
〔0015〕本発明の難燃剤として用いられるホスファゼン化合物は、NP結合を有するモノホスファゼンが3～10000個繰り返された(繰り返し数3～10000)ホスファゼン化合物であって分子中に少なくとも1個のビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基、(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェニル基等の重合性官能基を有するホスファゼン化合物からなる。

〔0016〕より詳しくは、本発明の難燃剤として用いられるホスファゼン化合物は、NP結合を有するモノホスファゼンが3～10000個繰り返されたホスファゼン化合物であって該化合物分子中に少なくとも1個のビニル基置換フェニル基、アリル基置換フェニル基、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基、(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の重合性官能基を有するホスファゼン化合物から選ばれる1種以上のホスファゼン化合物であって、中でも、前記ホスファゼン化合物は、モノホスファゼンの繰り返し数3～15のものが好ましい。

〔0017〕上記ホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、一般式(1)

〔0018〕

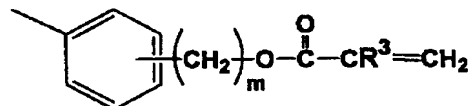
〔化9〕



〔式中、R¹及びR²は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数6～14のヒドロキシアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数8～18のアルケニルアリール基、シアノ基又は一般式(2)

〔0019〕

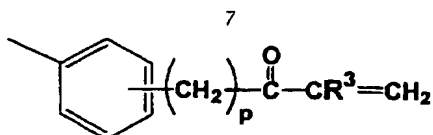
〔化10〕



〔式中R³は水素原子又はメチル基を示す。mは0～6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(3)

〔0020〕

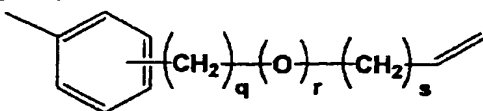
〔化11〕



〔式中R³は上記に同じ。pは0～6の数を示す。〕で表される基、又は一般式(4)

〔0021〕

〔化12〕



〔q, sは0～6の数、rは0又は1の数を示す。〕で表される末端にビニル基を有する置換基で置換されたフェニル基を示す。但し、n個のR₁及びR₂のうち、少なくとも一つは一般式(2)、一般式(3)又は一般式(4)で表される置換フェニル基を示すものとする。nは3～10000の数を表し、両末端は環構造を形成することにより互いに結合しているか、または線状構造を取ってそれぞれ異なる末端を有している。ここで、線状構造の末端基として、リン原子側は基-N=P(O R¹)₂、基-N=P(OR¹)₂、基-N=P(=O)OR¹又は基-N=P(=O)OR¹を示し、窒素原子側は基-P(OR¹)₂、基-P(OR²)₂、基-P(=O)(OR¹)₂又は基-P(=O)(OR²)₂を示す。R¹及びR²は前記と同じ。)で表わされる重合性官能基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物を、構成単位として含む化合物を例示でき、中でも、一般式(2)で表される重合性官能基を有する一般式(1)の環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物が好ましい。

〔0022〕上記一般式(1)で表わされるホスファゼン化合物の中でも、繰り返し数(n)が3～15であるホスファゼン化合物が特に好ましい。本発明のホスファゼン化合物は、少なくとも1個の重合性官能基(例えば、(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基)を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物から選ばれる1種又は2種以上を構成単位とする化合物である。

〔0023〕本発明の難燃剤の原料として用いられる少なくとも1個の(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物は、例えば、ヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物と(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ハライド又は(メタ)アクリル酸無水物とを、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中にて、室温下で1～20時間、次いで反応を完結するために使用した溶媒の還流温度で約1～3時間反応を行うことによって製造できる。

〔0024〕ここでヒドロキシ基を有する環状及び／又は

8

は鎖状のホスファゼン化合物は、例えば、横山正明ら、工業化学雑誌、Vol. 67, No. 9, p. 1378 (1964)、奥橋朋也ら、工業化学雑誌、Vol. 73, No. 6, p. 1164 (1970)、特開昭58-219190号公報、Alessandro Medici, et. al., Macromolecules, Vol. 25, No. 10, p. 2569 (1992)等に記載の方法に従って製造できる。例えば、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基又はベンジル基で保護された4-メトキシフェノール、4-(ベンジロキシ)フェノールのリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩と塩化ホスホニトリル(特開昭54-145394号公報、特開昭54-145395号公報等)とを反応させ、その後にビリジンハロゲン化水素酸塩又は三臭化ホウ素との反応によって、メチル基又はベンジル基を脱保護し、水酸基に変えることで製造できる。また、ヒドロキシアルキルフェノールのリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩と塩化ホスホニトリルとを反応させることによっても製造できる。また、部分的にヒドロキシ基置換フェノキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物の製造は、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基又はベンジル基で保護された4-メトキシフェノール、4-(ベンジロキシ)フェノール及び／又はヒドロキシアルキルフェノールのリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩と塩化ホスホニトリルの反応の際に、アルコール系又はフェノール系化合物のリチウム塩、ナトリウム塩又はカリウム塩を同時に使用することにより製造できる。

〔0025〕ヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物と(メタ)アクリル酸との反応に際しては、塩酸又は硫酸等の鉱酸、ベンゼンスルホン酸又はp-トルエンスルホン酸等の有機酸、塩化スズ、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物等の触媒の一種又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物と(メタ)アクリル酸ハライド(例えば、アクリル酸クロライド及び／又はメタクリル酸クロライド)の反応に際しては、脱ハロゲン化水素を行うために、トリエチルアミン又はビリジン等の塩基、又は合成ゼオライト等の合成吸着剤を使用してもよい。また、ヒドロキシ基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物とアクリル酸無水物及び／又はメタクリル酸無水物との反応に際しては、反応によって生成するアクリル酸及び／又はメタクリル酸を溶媒と共に系外に除去することが好ましい。

〔0026〕本発明のホスファゼン化合物の原料として用いられる少なくとも1個の(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェニル基を有する環状及び／又は鎖状のホスファゼン化合物は、塩化ホスホニトリルと該(メタ)アクリロイル(アルキル)基置換フェノール類のナトリウム塩又はカリウム塩とを常法により反応させることにより製造できる。その際、(メタ)アクリロイ

ル(アルキル)基の部分で重合反応が進行しないように、反応はテトラヒドロフランのような不活性な有機溶媒中で0℃付近で行うのがよい。また、反応が十分に完結しない場合には、重合禁止剤を加えた後、徐々に温度を上げて反応を行えばよい。

【0027】本発明のフォスファゼン化合物の原料として用いられる少なくとも1個の末端ビニル基置換フェニル基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物(但し、一般式(4)において、 $r=1$ の場合)は、例えばヒドロキシ基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物とハロゲン化ビニルやハロゲン化アリルやハロゲン化-1-アルケニル類とを、トリエチルアミンやピリジン等の脱酸剤の共存下、好ましくは、アセトン、酢酸エチル、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒中で、0℃~室温(例えば20~30℃)下で1~10時間、次いで反応を完結するために使用した溶媒の還流温度で約1~2時間反応を行うことによって製造できる。また、一般式(4)において、 $r=0$ の場合には、塩化ホスホニトリルと該末端ビニル基置換フェノール類のナトリウム塩又はカリウム塩とを常法により反応させればよい。その際、末端ビニル基が重合しないように、反応はテトラヒドロフランのような不活性な有機溶媒中で例えば-78℃~0℃低温下で1~20時間かけて行うのがよい。

【0028】(メタ)アクリロイルオキシ(アルキル)基置換フェニル基を有する環状及び/又は鎖状のホスファゼン化合物の具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ-ベンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ-テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ-トリフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ-ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びベンタ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ-フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼン及びヘキサ(メタ)アクリロイルオキシフェノキシシクロトリホスファゼン、(メタ)アクリロイルオキシメチルフェノキシ-ベンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジ(メタ)アクリロイルオキシメチルフェノキシ-テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ(メタ)アクリロイルオキシメチルフェノキシ-トリフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラ(メタ)アクリロイルオキシメチルフェノキシ-ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びベンタ(メタ)アクリロイルオキシメチルフェノキシ-フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ)アクリロイルオキシメチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホス

ファゼン及びヘキサ(メタ)アクリロイルオキシメチルフェノキシシクロトリホスファゼン、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ-ベンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ-テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ-トリフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラ(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ-ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びベンタ(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ-フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼン及びヘキサ(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシシクロトリホスファゼン、(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ-ベンタフェノキシシクロトリホスファゼン、ジ(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ-テトラフェノキシシクロトリホスファゼン、トリ(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ-トリフェノキシシクロトリホスファゼン、テトラ(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ-ジフェノキシシクロトリホスファゼン及びベンタ(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ-フェノキシシクロトリホスファゼン等の(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロトリホスファゼン及びヘキサ(メタ)アクリロイルオキシブチルフェノキシシクロトリホスファゼン等を挙げられる。

【0029】また、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とブトキシ基、オクチルオキシ基、トリフルオロエトキシ基、エチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アリルオキシ基、アリルフェノキシ基、クロルフェノキシ基及びトリフルオロメチルフェノキシ基より選ばれる1種又は2種以上を混合置換したシクロトリホスファゼン等を挙げられる。また、(メタ)アクリロイルオキシフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換した、シクロテトラホスファゼン、シクロペンタホスファゼン、シクロヘキサホスファゼン、シクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)の n が3~15の混合物)、線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)の n が平均3,000の混合物)及び環状(=シクロ)及び線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)の n が平均1,000の混合物)等を挙げられる。また、(メタ)アクリロイルオキシエチルフェノキシ基とフェノキシ基を混合置換したシクロテトラホスファゼン、シクロペンタホスファゼン、シクロヘキサホスファゼン、シクロホスファゼン混合物(前記一般式(1)の n が3~15の混合物)、線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)の n が平均3,000の混合物)及び環状(=シクロ)及び線状ホスファゼン混合物(前記一般式(1)の n が平均1,000の混合物)等を挙げることができる。この中で最

も望ましいのは、前記一般式(1)のnが3~15のものである。

【0030】次にb)成分の可溶性ポリイミドについて説明する。本発明の感光性樹脂組成物に用いられる可溶性ポリイミドは、既にイミド化したものを用いる。従って、ポリアミド酸では、イミド化する必要が生じ、250℃以上の高温に長時間曝す必要があり、銅箔あるいはポリイミド以外の部分が劣化することがあったが、本発明においては、劣化が生じない。

【0031】本発明における、可溶性のポリイミドの製法について説明する。ポリイミドは一般的に、有機溶媒中ジアミンと酸二無水物と反応させてポリアミド酸とした後で、脱水イミド化するが、溶媒中酸二無水物とジイソシアナートと反応することにより得られる。本発明に用いられるポリアミド酸は、有機溶剤中ジアミンと酸二無水物と反応させることにより得られる。アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解あるいは、スラリー状に拡散させ、酸二無水物を有機溶媒に溶解、スラリー状に拡散させた状態、あるいは固体の状態に添加する。

【0032】この時の反応温度は、-20℃~90℃が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。ポリアミド酸の平均分子量は5000~1000000であることが望ましい。平均分子量が5000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま用いても樹脂が脆くなる傾向にある。一方、1000000を越えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなる傾向にある。

【0033】また、このポリイミド組成物に各種の有機添加剤、或は無機のフィラー類、或は各種の強化材を複合することも可能である。ここで該ポリアミド酸の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されない。次に、ポリアミド酸をイミド化

する工程について説明する。ポリアミド酸が、イミド化する際に、水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解し分子量の低下を引き起こす。この水を除去しながらイミド化する方法として、通常1)トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、2)無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン・ピリジン・ピコリン・イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法等が一般的である。

【0034】別の方法として、イミド化により生成する水を加熱・減圧し、積極的に系外に除去することにより加水分解を抑え、分子量低下を避けることができる。また、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸或いは、酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入し、ポリアミド酸の重合反応を停止した場合、イミド化時の減圧・加熱により、開環した酸二無水物が再び、閉環して酸二無水物となり、イミド化中に、系内に残っているアミンと反応し、分子量の向上が期待できる。イミド化の加熱条件は、80~400℃である。イミド化効率よく行われ、しかも水が効率よく除かれる100℃以上、望ましくは120℃以上である。最高温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下に設定することが望ましく、通常、250~350℃程度でイミド化は、ほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。減圧する圧力の条件は、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件で、イミド化時に生成する水が効率よく除去される圧力であればよい。具体的には、減圧加熱する圧力は0.9~0.001気圧であり、望ましくは、0.8~0.001気圧、さらに望ましくは、0.7~0.01気圧である。このポリイミド組成物に用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されないが、例えば2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン

酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニル

10

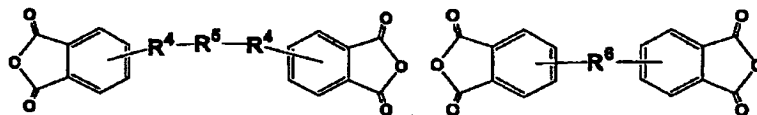
スルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニル

*ルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0035】特に、耐熱性と機械特性を高次元で発現するには、一般式(5):化13の構造の酸二無水物を用いることが望ましい。(R⁴は、エステル結合あるいはエーテル結合を示し、R⁵は2価の有機基であり特に化14で示される群から選択される構造が望ましく、R⁶は、直結-O-O-CH₂-C(=O)-C(CH₃)₂-C(CF₃)₂-SO₂-である。)

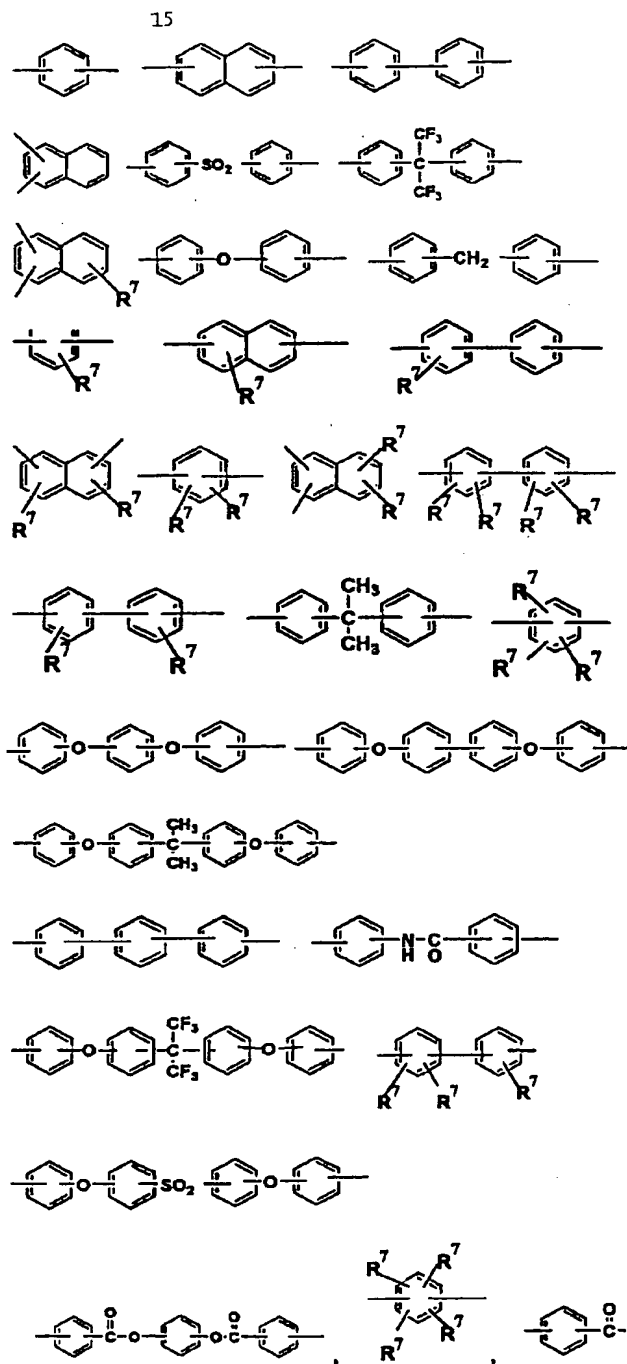
【0036】

【化13】



一般式(5),
【0037】

【化14】



(式中、 R^7 は、水素・ハロゲン・メトキシ・ $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基を示す。)有機溶媒への溶解性の高いポリイミドを得るためには、一般式(5)中、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を一部用いることが望

ましい。

【0038】感光性樹脂として、用いられる現像液は環境に対する影響から、有機溶媒系から水溶液系特にアルカリ水溶液系になってきている。

【0039】アルカリ水溶液で現像できるように設計するためには、可溶性ポリイミドの原料となるジアミン成分として、 $COOH$ 基或いは OH を分子内に2個有するジアミンを用いる。このことにより水酸基或いはカルボン酸を有する可溶性ポリイミドを得ることが得られアル

カリ水溶液で現像できるようになる。前記カルボン酸を2個有するジアミンとしては、カルボン酸を2個有していれば特に限定されることはないが以下の様なものが例示できる。

【0040】例えば、2, 5-ジアミノテレフタル酸等のジアミノフタル酸類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物をあげることができる。

【0041】また、前記水酸基を2個有するジアミンとしては、水酸基を2個有していれば特に限定されることはないが以下の様なものが例示できる。

【0042】例えば、4, 6-ジアミノレゾルシノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2

-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物をあげることができる。

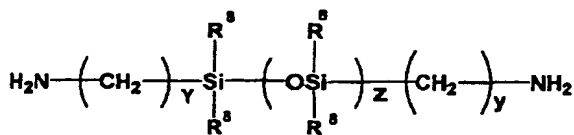
【0043】また、別途水酸基やヒドロキシル基を1個有するジアミンを用いることもできる。例えば、例えば、2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニ

ルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物、3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジハイドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジハイドロキシジフェニルメタン、2, 2'-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類をあげることができる。

【0044】また、化15で表されるシロキサンジアミンを用いれば、柔軟性・溶解性の高い可溶性イミドが得られるため望ましい。(式中、R⁸は、C₁~C₁₂のアルキル基或いはフェニル基、xは1~20の整数、yは1~40の整数を示す。)

【0045】

【化15】



式中、R⁸の好ましい例としてメチル基・エチル基・フェニル基をあげることができ、さらに好ましくはメチル基である。またx=2~10が好ましく、特に2~5が好ましい。y=4~30が好ましく、さらに好ましくは5~20、特に8~15が好ましい。このなかでyの値の範囲が物性に与える影響が大きく、yの値が小さいと、得られたポリイミドの可とう性が乏しくなり、また大きすぎるとポリイミド耐熱性が損なわれる傾向にある。

【0046】前記シロキサンジアミンは、全ジアミン成分中、5~70モル%用いることが好ましくは、さらには10~50モル%用いることが好ましい。

【0047】その他にこのポリイミド組成物に用いられるジアミンは、ジアミンであれば特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノフェニルエタン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4, 4'-ジジアミノフェニルスルホン、1, 5-

-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1'-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエンレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{2,7}]-ウンデシレンジメチレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン等を挙げることができる。これらのジアミン化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0048】芳香族ジアミンを用いる場合、m-位(3-)にアミノ基を持つジアミンを用いれば、g線・i線領域での可溶性イミド自体の光の吸収が小さくなる傾向にあり、感光性樹脂を設計する際に有利である。

【0049】本発明の可溶性ポリイミドのCOOH当量

は、300～3000であることが好ましい。これは、前述のカルボン酸を有するジアミンを可溶性ポリイミドの原料として用いることにより実現される。可溶性ポリイミドの好ましいCOOH当量としては、350～2500、さらに好ましくは、350～2000である。カルボン酸当量が、3000を超えると、水溶液系のアルカリ現像液に溶解しにくくなり、現像時間が長くなるため望ましくない。また、カルボン酸を2個以上含有するジアミンを用いれば、300以下のカルボン酸当量を実現可能であるが、溶解性の高い構造とするにはある程度分子量の大きなモノマーを用いる必要があり、300以下にすることは困難である。前述のカルボン酸当量を実現するには、分子内に2個以上有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンを用いることにより、所定のカルボン酸当量を実現する際、別種のジアミンを共重合することが可能になり、物性の設計が容易になるため望ましい。ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する具体的な方法について説明する。減圧下、加熱乾燥できるなら方法は問わないが、バッチ式の方法として、真空オーブン、連続式の方法として、例えば減圧装置の付随した2軸或いは3軸押し出し機により実施できる。これらの方式は、生産量により選択される。ここでいう減圧装置の付随した2軸或いは3軸押し出し機とは、熱可塑樹脂を加熱溶融押し出しを行う、一般的な溶融押し出し機に減圧して溶媒を除去する装置を付随させたものである。2軸或いは3軸の押し出し機によりポリアミド酸溶液が、押し出し機により混練されながら溶媒とイミド化時に生成した水を除去され、可溶性ポリイミドとなる。

【0050】このようにして、本発明のCOOH当量が、300～3000の可溶性ポリイミドを得ることができる。COOHの影響で、アルカリ水溶液に可能な樹脂組成物を提供することができる。

【0051】また、COOHとエポキシ基を反応させると例えば、 $\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ の様に、エステル結合と2級水酸基が生成する。このエステル結合と2級水酸基を持つ化合物は、現像時に金属イオンを取り込みにくく、電気特性を落とさない。加えて、アルカリ水溶液にて現像できることを見出した。よって、可溶性ポリイミドのCOOHをエポキシ基と反応させることが望ましい。

【0052】本発明は、COOH当量300～3000の可溶性ポリイミドをエポキシ基を有する化合物で変成し、エポキシ変成ポリイミドとすることが望ましい。エポキシ変成ポリイミドの原料となる可溶性ポリイミドの好ましいCOOH当量としては、350～2500、さらに好ましくは、350～2000である。カルボン酸当量が、3000を超えると、水溶液系のアルカリ現像液に溶解しにくくなり、現像時間が長くなるため望ましくない。また、カルボン酸を2個以上含有するジアミン

を用いれば、300以下のカルボン酸当量を実現可能であるが、溶解性の高い構造とするにはある程度分子量の大きなモノマーを用いる必要があり、300以下にすることは困難である。

【0053】前述のカルボン酸当量を実現するには、前述の分子内に2個以上有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンを用いることにより、所定のカルボン酸当量を実現する際、別種のジアミンを共重合することが可能になり、物性の設計が容易になるため望ましい。

【0054】次にエポキシ変性ポリイミドの製造方法について説明する。前述のカルボキシル基を有する可溶性ポリイミドを有機溶媒に溶かし、エポキシ化合物と水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドとを反応させることによりエポキシ変性ポリイミドが得られる。このエポキシ変性ポリイミドは熱可塑性を示すものが好ましく、350℃以下のガラス転移温度(Tg)が好ましい。

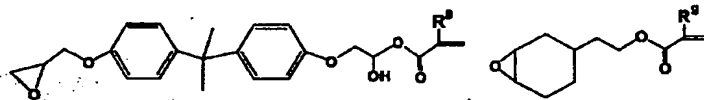
【0055】反応に用いられる溶媒は、エポキシ基とは反応せず、水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。本発明のエポキシ変性ポリイミドは最終的には溶媒が除去して用いられる場合が殆どであるので、なるべく沸点の低いものを選択することも重要である。

【0056】ここで、水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドと反応させるエポキシ化合物について説明する。好ましいエポキシ化合物としては、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物やエポキシ基と炭素間2重結合或いは炭素間3重結合を有する化合物が挙げられる。

【0057】エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物とは、エポキシ基を分子内に2個以上持っている化合物をいい次のように例示できる。例えば、エビコート828（油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂、180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60（油化シ

エル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S(油化シェル社製)、YGD414S(東都化成)、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN5.02H(日本化薬)、特殊ビスフェノールVG3101L(三井化学)、特殊ナフトールNC7000(日本化薬)、TETRAD-X、TETRAD-C(三菱瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂などがあげられる。

*



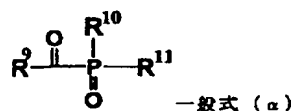
エポキシ基と炭素間3重結合を有する化合物とは、エポキシ基と炭素間3重結合を分子内に持っていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。即ちプロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチルグリシジルエーテル等である。

【0060】これらのエポキシ化合物及び水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドとを反応させるためには、これらを有機溶媒に溶解し加熱により反応させる。任意の溶解方法で良いが、反応温度は40℃以上130℃以下が好ましい。特に炭素間2重結合や炭素間3重結合を有するエポキシ化合物については、炭素間2重結合・炭素間3重結合が熱により分解或いは架橋しない程度の温度で反応させることが好ましく、具体的には40℃以上100℃以下、さらに好ましくは50℃以上90℃以下である。反応時間は数分程度から8時間程度である。このようにして、エポキシ変性ポリイミドの溶液を得ることができる。なお、このエポキシ変性ポリイミド溶液には、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混合して用いてもよいし、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等の熱硬化性樹脂を混合して用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

【0061】本発明のエポキシ変性ポリイミドに、エポキシ樹脂用として通常用いられる硬化剤を配合すると良好な物性の硬化物が得られることがある。この傾向は、水酸基またはカルボキシル基を有するポリイミドにエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を反応させて得たエポキシ変性ポリイミドにおいて特に顕著である。この場合のエポキシ樹脂用の硬化剤としてはアミン系・イミダゾール系・酸無水物系・酸系等が代表例として示される。

【0062】本発明の感光性樹脂組成物においては、感光性を付与するために、光反応開始剤を配合する。光反応開始剤として、光によりg線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物の一例として、下記一般式(α・β)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合

20

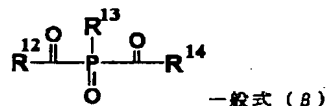


一般式(α)

一般式(α)

【0064】

【化18】



一般式(β)

30 一般式(β)

(式中、R⁹、R¹²及びR¹⁴は、C₆H₅-、C₆H₄(C₆H₅)₂-、C₆H₂(CH₃)₃-、(CH₃)₃C-、C₆H₄Cl₂-を、R¹⁰、R¹³及びR¹¹はC₆H₅-、メトキシ、エトキシ、C₆H₄(CH₃)₂-、C₆H₂(CH₃)₃-を表す。)

特に一般式(β)で表されるアシルフォスフィンオキシドは、α開裂により、4個のラジカルを発生するため好ましい。(一般式(α)は、2個のラジカルを発生)ラジカル開始剤として種々のパーオキシドを下記の増感剤と組み合わせて用いることができる。特に3、

40

3', 4', 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンと増感剤との組み合わせが特に好ましい本発明で用いられる感光性樹脂組成物うる感光感度を達成するため、増感剤を含むことができる。増感剤の好ましい例としては、ミヒラクトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリ

50

ドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ビベリドン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノ、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサントン-9-オン、10-チオキサントノン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノ、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ゼンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0065】増感剤は、本発明のポリイミド樹脂100重量部に対し、0.1~50重量部配合すること好ましく、0.3~20重量部とすることが、さらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。なお、増感剤として、1種類の化合物を用いても良

いし、数種を混合して用いてもよい。
【0066】また、本発明で用いられる感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、光重合助剤を含むことができる。光重合助剤としては、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチル

アミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、 ϵ -ブチルベルオキシベンゾエート、 ϵ -ブチルベルオキシメトキシベンゾエート、 ϵ -ブチルベルオキシニトロベンゾエート、 ϵ -ブチルベルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルベルオキシベンゾエート、ジ ϵ -ブチルジベルオキシイソフタレート、トリ ϵ -ブチルトリベルオキシトリメリテート、トリ ϵ -ブチルトリベルオキシトリメシテート、テトラ ϵ -ブチルテトラベルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルベルオキシ)ヘキサノ、3, 3', 4, 4'-テトラ(ϵ -ブチルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4'-テトラ(ϵ -アミルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(ϵ -ヘキシルベルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノ、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-1-メチル-4-ビベリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-4-ビベリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ビベリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ビベリドン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノ、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メチル-4-ビベリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-4-ビベリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ビベリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ビベリドン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-ヒドロキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-カルボキシシクロヘキサノ、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-シクロヘキサノ、3, 5-ジ(p-アジドシンナミリデン)-N-メチル

-4-ビペリドン、4, 4'-ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-アセチル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-*n*-プロピルカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-フェニルオキシカルボニル)オキシム、1, 3-ビス(*p*-メチルフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ビス(*p*-メトキシフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-(*p*-メトキシフェニル)-3-(*p*-ニトロフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(*o*-フェニルオキシカルボニル)オキシム等を用いることができるが、これらに限定されない。また、別の助剤として、トリエチルアミン・トリブチルアミン・トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を混合することもできる。

【0067】光重合助剤は、可溶性ポリイミド100重量部に対し、0.1~50重量部配合されることが好ましく、0.3~20重量部の範囲がさらに好ましい。

0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響をおよぼすことがある。なお、光重合助剤として1種類

の化合物を用いてもよいし、数種を混合してもよい。
 【0068】また、本発明で用いられる感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、上述の増感剤・光重合助剤に加えて、さらに共重合モノマーを含んでもよい。共重合モノマーは、炭素-炭素二重結合を有する化合物であり、光重合を容易にする。共重合モノマーとしては、ビスフェノールF EO変性(*n*=2~50)ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性(*n*=2~50)ジアクリレート、スフェノールS EO変性(*n*=2~50)ジアクリレート、1, 6-ヘキサ

ロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 β -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 β -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネード、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネード、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1, 3ジメタクロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-メキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールメタクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス

〔4-（アクリロキシ・ポリプロポキシ）フェニル〕プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ（エタンアクリレート）、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクレート、グリシジルアリルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロパーピタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。

〔0069〕また、本発明の感光性樹脂組成物から得られる硬化後の感光性ドライフィルムレジストの柔軟性を発現することができるという点から、共重合モノマーとそして、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート・ビスフェノールA EO変性ジアクリレート・ビスフェノールS EO変性ジアクリレート・ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート・ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート・ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレートを用いるのが好ましい。特に、ジアクリレートあるいはメタアクリレートの一分子中に含まれる変成するEOの繰り返し単位が、2~50の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは~40である。EOの繰り返し単位により、アルカリ水溶液への溶解性が向上し、現像時間が短縮される。50以上大きいと、耐熱性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

〔0070〕この共重合モノマーは、本発明の可溶性ポリイミド100重量部に対し、1~200重量部配合することが好ましく、3~150重量部の範囲がさらに好ましい。1~200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響をおよぼすことがある。なお、共重合モノマーとして、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

〔0071〕また、本発明の感光性樹脂組成物の接着性を向上させるために、エポキシ樹脂を含有してもよい。エポキシ樹脂とは、エポキシ基を分子内にもっていれば特

に限定されないが、以下のように例示することができる。

〔0072〕例えば、エピコート828（油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂、180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60（油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成）、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H（日本化薬）、特殊ビスフェノールVG3101L（三井化学）、特殊ナフトールNC7000（日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂などがあげられる。

〔0073〕また、エポキシ基と2重結合・3重結合を分子内に持っている化合物も混合することができる。例えば、アリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクレート・グリシジルビニルエーテル・プロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等を例示することができる。

〔0074〕このようにして、感光樹脂組成物の溶液を得ることができる。このエポキシ変性ポリイミド溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。

〔0075〕また、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂と混合しても良好な物性が得られるためこのましい。ここで用いられる熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド・ビスアリルナジイミド・フェノール樹脂・シアナート樹脂等があげられる。本発明の感光性樹脂組成物と、通常エポキシ樹脂の硬化剤と混合すれば、よい物性の硬化物が得られるため望ましい。エポキシ樹脂の硬化剤であれば、アミン系・イミダゾール系・酸無水物系・酸系どのような系を用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

〔0076〕本発明で用いられる感光性組成物は、適当な有機溶媒を含んでいてもよい。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液（ワニス）状態で使用に供することができ、塗布乾燥する際便利である。この場合に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエ

ーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレンなどが好適な例としてあげられる。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。この有機溶媒は、ポリイミドの合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後の可溶性ポリイミドに新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても

10 差し支えない。
 【0077】2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や前述の一般式(5)で表される酸二無水物を酸二無水物の主成分として用い、m-位にアミノ基を有する芳香族ジアミンやスルホン基を有するジアミン・前述の化15で表されるシロキサンジアミンをジアミン成分の一部に用いることにより、得られた可溶性ポリイミドの溶解性は飛躍的に向上し、ジオキサン・ジオキソラン・テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム・塩化メチレンのハロゲン系溶媒等の沸点120℃以下の低沸点溶媒に溶解することができる。特に感光性樹脂組成物を塗布乾燥する際、120℃以下の低沸点溶媒を用いれば、混合するアクリルまたは／あるいはメタアクリルの熱重合を防ぐことができるため有利である。

【0078】このようにして得られた感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させてフィルム状の感光性ドライフィルムレジストとする。この際、金属やPET等の支持体の上に塗布し、乾燥乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルムとして取り扱ってもいいし、PET名等のフィルムの上に積層されたままの状態でも用いられることもできる。この感光性樹脂組成物の乾燥温度は、熱によりエポキシ或いは、2重結合・3重結合がつぶれてしまわない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下である。このようにして得られた感光性ドライフィルムレジストの使用法の一例について説明する。通常、FPCの工程は、長尺のフィルムに接着剤塗布・乾燥・銅箔と連続ラミネートされ、生産性がよい。しかし、従来の技術でも述べたが、貼り合わせる前の感光性カバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をし、カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近く、しかも小さなワークサイズでバッチで張り合わせるため作業性及び位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

【0079】本発明における感光性ドライフィルムレジストは、150℃以下の温度でラミネートでき、接着剤を介さずに直接にプリント基板に積層することが可能である。このラミネート温度は、低いほうが好ましく、好

ましくは130℃以下、更に好ましくは110℃以下である。また、本発明の感光性ドライフィルムレジストは、FPCと感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせてから、露光・現像することにより、FPC端子部と接合するための穴をあけることができ、位置精度・作業性の問題を改善することができる。FPCは、半田で接合する際に200℃以上の高温に数秒曝し接合する。よって、硬化後の感光性ドライフィルムレジストの耐熱温度が高いほうが好ましく、硬化後の感光性ドライフィルムレジスト単独の熱分解温度は、300℃以上であり、好ましくは、320℃以上、更に好ましくは340℃以上である。

【0080】FPCの導体層には、主に銅が用いられる。200℃を超える温度に、銅を曝せば、徐々に銅の結晶構造が変化し、強度が低下する。よって、硬化温度を200℃以下にすることが必要である。

【0081】このようにして得られた感光性ドライフィルムレジストとFPCを張り合わせる工程について説明する。この工程は、予め銅箔等の導電体によって回路が形成されたFPCの導電体面を感光性ドライフィルムレジストにより保護する工程である。具体的に、FPCと感光性ドライフィルムレジストをあわせて、熱ラミネート、熱プレス或いは熱真空ラミネートにより張り合わせる。この時の温度は、熱によりエポキシ或いは、2重結合・3重結合がつぶれてしまわない温度で行うことが望ましく、具体的には180℃以下好ましくは、150℃以下、さらに好ましくは130℃以下である。

【0082】つぎに、この被膜に、所定のパターンフォトマスクを介して光を照射した後、塩基性溶液により未露光部を溶解除去して、所望のパターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトリソ現像装置を用いて行ってもよい。

【0083】現像液としては、塩基性水溶液を用いることができる。例えば、現像液は、塩基性を呈する水溶液、一種類の化合物の溶液でもよく、2種類以上の化合物の溶液でもよい。塩基性溶液は、通常、塩基性化合物を水に溶解した溶液である。塩基性化合物の濃度は、通常0・1〜50重量/重量%とするが、支持基板等への影響などから、0・1〜30重量/重量%とすることが好ましい。なお、現像液は、ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン・N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を一部含有していてもよい。上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、ホ酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられ、具体的には、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジ

メチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミンなどを用いることが好ましいが、水に或いはアルコールに可溶であり、溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもかまわない。

【0084】現像によって形成したパターンは、次いでリンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例としてあげられる。上述の処理によって得られたパターンを、20℃から200℃までの選ばれた温度で加熱処理することにより、本発明のポリイミドからなる樹脂パターン

が高解度で得られる。この樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れる。このようにして本発明の感光性ドライフィルムレジストをもちいてFPCのカバーレイを作成することができる。

【0085】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0086】実施例中、ESDAは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、BAPS-Mは、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、DMAcは、N, N-ジメチルアセトアミド、DMFは、N, N-ジメチルホルムアミドを表す。熱分解開始温度はセイコー電子工業製TG/DTA220により、空气中昇温速度10℃/分で室温から500℃までの温度範囲を測定し、重量減少が5%となった温度を熱分解開始温度とした。弾性率の測定は、JISC2318に準じた。ピール接着強度は、JISC6481の引き剥がし強度(90度)に準じて行った。ただし、幅は、3mm幅で測定し、1cmに換算した。重量平均分子量は、Waters製GPCを用いて以下条件で測定した。(カラム: Shodex製KD-806M 2本、温度60℃、検出器: RI、流量: 1ml/分、展開液: DMF(臭化リチウム0.03M、リン酸0.03M)、試料濃度: 0.2wt%、注入量: 20μl、基準物質: ポリエチレンオキサイド)COOH当量とは、COOH一個あたりの平均分子量を意味する。

【0087】実施例における感光性ドライフィルムレジストおよび三層構造シートの作製、感光性ドライフィルムレジストの評価は以下に行った。

(1) 感光性ドライフィルムレジストの作製

可溶性ポリイミド(B)成分を有機溶媒に固形分30重量%になるように調整した溶液に、(A)フォスファゼン化合物、(C)炭素間二重結合を1個以上有する化合物、及び(D)成分として光反応開始剤を混合し、感光性樹脂組成物のワニスを調整する。

【0088】この感光性樹脂組成物のワニスをPETフィルム(厚み25μm)上に乾燥後の厚みが25μmになるように塗布し、45℃で5分、続いて65℃で5分乾燥して有機溶剤を除去することにより、PETフィルム上にBステージ化した感光性フィルム層を形成させ、PETフィルムにBステージ化した感光性フィルムを積層してなる感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0089】次いで、保護フィルムとしてポリエチレン樹脂とエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる積水化学(株)製プロテクト(#6221F)フィルムを感光性フィルム層面に接するようにラミネートして三層構造シートからなる感光性ドライフィルムレジスト

を作製した。ラミネート条件はロール温度40℃、ニップ圧は1500 Pa・mとした。

(2) 感光性ドライフィルムレジストの評価

作製した感光性ドライフィルムレジストについて以下の方法により諸特性の評価を行った。

＜ポリイミドフィルムとの積層体の難燃性試験＞プラスチック材料の難燃性試験規格UL94に従い、以下のように難燃性試験を行った。上記三層構造シートからなる感光性ドライフィルムから保護フィルムを剥離後、遮光しながら、感光性フィルム層面を、25μm厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、25AHフィルム）に100℃、20000 Pa・mでラミネートする。次に、400nmの光を600mJ/cm²だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオーブンで2時間加熱キュアを行う。

【0090】このように作製したサンプルを寸法1.27cm幅×12.7cm長さ×50μm厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）にカットしたものを20本用意する。

【0091】20本のうち10本は①23℃/50%相対湿度/48時間で処理し、残りの10本は②70℃で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

【0092】これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件（①、②）につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均（10本の平均）で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼するものは不合格とした。

＜現像性＞三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を電解銅箔35μmの光沢面に積層し、遮光しながら100℃、20000 Pa・mでラミネート加工した。この積層体の支持体フィルムの上にマスクパターンをのせ、波長400nmの光を300mJ/cm²だけ露光する。このサンプルの支持体フィルムを剥離した後、スプレー現像機（サンハヤト（株）製エッチングマシンES-655D）を用いて、1%の水酸化カリウムの水溶液（液温40℃）、スプレー圧0.85MPa、現像液への露出時間2分間の条件で現像した。露光する前にカバーフィルムの上ののせるフォトマスクパターンは、100x100μm角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させる。100x100μm角の穴が現像できれば、合格とした。

【0093】＜合成例1＞（原料ホスファゼンの合成）

還流冷却器、温度計、攪拌機、三塩化リン滴下器及び塩素ガス吹き込み管を備えた5Lのフラスコにクロルベンゼン2.5L、塩化アンモニウム182.5g（3.4モル）及び塩化亜鉛2.5gを仕込んで混合分散液を得た。該分散液を温度130℃に加熱して還流下で三塩化リン425.5gを9g/分の速度で48分間にわたって滴下すると同時に塩素ガス227gを5g/分の速度で46分間にわたって供給した。三塩化リン及び塩素ガスを供給した後、更に150分間還流（131℃）を行って反応を完結した。次いで吸引濾過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、濾液を1.0～3.0hPaの減圧下にて30～50℃でクロルベンゼンを留去して反応生成物352gを得た。該反応生成物の三塩化リンを基準とした収率は98.1%であった。クロルベンゼンに再溶解し、再結晶によってヘキサクロシクロトリホスファゼン及びオクタクロシクロテトラホスファゼンの混合物（226g、ヘキサクロシクロトリホスファゼン：76%、オクタクロシクロテトラホスファゼン：24%）を得た。再結晶で残ったクロルベンゼン溶液を濃縮し、環状及び鎖状のクロロホスファゼン（一般式（1）のホスファゼン化合物のR¹O-基及びR²O-基の代わりに塩素原子がそれぞれ置換したもので、nが3～15の混合物）125gを得た。また、先に得たヘキサクロシクロトリホスファゼン及びオクタクロシクロテトラホスファゼンの混合物を、ヘキサンを用い3回再結晶することで、純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン155gを得た。

＜合成例2＞（ヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成）

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン58g（1ユニットモル、NPCl₂を1ユニットとする）、テトラヒドロフラン100mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのナトリウム塩のテトラヒドロフラン（THF）溶液（4-メトキシフェノール149.0g（1.2モル）、ナトリウム25.3g（1.1g-atom）、テトラヒドロフラン600mL）を攪拌しながら、2時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。ナトリウム塩の約1/3量を加えるまでは激しい発熱があり、冷却しながら滴下反応を行った。残り2/3量の添加時には激しい発熱反応にならないが、反応温度を30℃以下になるように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き12時間室温下での攪拌反応を行った。次に反応完結のために溶媒還流下で6時間反応を行った。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて再溶解し、更に水500mLを加えて分液ロート中に有機層の分液を行った。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液500mLで3回洗浄し、更に、（1+

9) 塩酸水溶液500 mLで1回、5%炭酸水素ナトリウム水500 mLで1回、水500 mLで2回洗浄した。この時の水層のpHは7~8であった。有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水処理し、トルエンを留去して黄色固体状のヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン138.4 g(収率95%)を得た。残存塩素量は0.02%で、融点は104℃(文献値103~104℃)であった。上記の方法で得たヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン130.6 g(0.45ユニットモル)とビリジン塩酸塩1040 g(9モル)を、2 Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。室温冷却後、水300 mLを加えて反応生成物及び過剰のビリジン塩酸塩を溶解し、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH6~7に反応溶液を調整した。次に酢酸エチル500 mLを用いて抽出を4回行った後に、抽出液を合わせて、飽和硫酸ナトリウム水500 mLで4回洗浄し、有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムにより脱水処理後、減圧下にて酢酸エチルを留去した。次に濃縮物をメタノール200 mLに溶解し水1.5 L中に投入し、結晶を析出させる工程を3回繰返して行い、得られた結晶を減圧乾燥し、淡黄色結晶94.8 g(収率80%)を得た。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、分析化学便覧(日本分析化学会編)、有機編、第316頁に記載されている無水酢酸及びビリジンによるアセチル化法により、水酸基(OH, %)を定量したところ、12.9%であった(理論値12.9%、組成式 $N_3P_3(OC_2H_4OH)_3$)。また、 1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い合成を確認した。融点は238℃であった。

<合成例3>(ヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例1にて合成したヘキサクロロシクロトリホスファゼン及びオクタクロロシクロテトラホスファゼンの混合物(ヘキサクロロシクロトリホスファゼン:82%, オクタクロロシクロテトラホスファゼン:18%)58 g(0.5ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法により4-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は138.7 g(収率95%)で、残存塩素量は0.02%で、淡黄色固体であった。上記により得た4-メトキシフェノキシ誘導体131.1 g(0.45ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法によりメチル基の除去を行った。得られた生成物は淡茶色固体で収量98.6 g(収率75%)であった。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、 1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い、合成を確認した。また、水酸基含量は12.8%であった。

<合成例4>(ヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例1にて合成した環状及び鎖状のクロロホスファゼ

ン58 g(0.5ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法により4-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は135.7 g(収率93%)で、残存塩素量は0.04%で、黄色高粘稠体であった。上記により得た4-メトキシフェノキシ誘導体131.1 g(0.45ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法によりメチル基の除去を行った。得られた生成物は淡茶色、高粘稠体で収量98.6 g(収率75%)であった。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、 1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い、合成を確認した。水酸基含量は12.7%であった。

<合成例5>(部分的にヒドロキシ基を有するホスファゼンの合成)

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2 Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン58 g(0.5ユニットモル、NPCl₂を1ユニットとする)、THF100 mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのNa塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール63.3 g(0.55モル)、ナトリウム11.5 g(0.5 g-atom)、テトラヒドロフラン200 mL)を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は激しい発熱であるので、反応温度が30℃を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60℃で攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は17.20%であり、推定構造は、 $N_3P_3C_6H_4OCH_3$ である。次に別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液(フェノール61.2.3 g(0.65モル)、ナトリウム14.4 g(0.6モル)、THF200 mL)を、反応温度が30℃以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500 mLを加えて生成物を再溶解し、更に水300 mLを加えて水洗分液した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、(1+9)塩酸水溶液で1回洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物122.2 g(収率93%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であった。上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン130.6 g(0.5ユニットモル)とビリジン塩酸塩583.6 g(5.05モル)を、2 Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体98.7 g

(収率80%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は6.8%であった。(理論値6.9%、組成式 $N_3P_3(OPh)_{1.9}(OC_6H_4OH)_{3.02}$)

<合成例6>(アクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた1L反応器に合成例2で合成したヘキサ(4-ヒドロキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン39.5g(0.15ユニットモル)、アクリル酸クロライド28.5g(0.32モル)、合成ゼオライト(3A)100g及びアセトニトリル350mLを仕込み、還流下で24時間反応を行った。反応終了後、合成ゼオライトを濾過により除き、濃縮する事で、黄色固52.9g(収率95%)を得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、 1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い、ヒドロキシ基がアクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

<合成例7>(メタクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例3にて合成したヒドロキシ基を有するシクロトリホスファゼン及びシクロテトラホスファゼンの混合物39.5g(0.15ユニットモル)及びメタクリル酸クロライド33.0g(0.32モル)を使用した他は合成例6と同様の方法により、黄色固体56.3g(収率94%)のメタクリロイルオキシ基を有するフェノキシホスファゼンを得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、 1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い、ヒドロキシ基がメタクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

<合成例8>(メタクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例4にて合成した環状及び鎖状のホスファゼンの混合物39.5g(0.15ユニットモル)及びメタクリル酸クロライド33.0g(0.32モル)を使用した他は合成例7と同様の方法により、黄色固体53.9g(収率90%)のメタクリロイルオキシ基を有するフェノキシホスファゼンを得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、 1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い、ヒドロキシ基がメタクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

<合成例9>(アクリロイルオキシ基を有するホスファゼンの合成)

合成例5にて合成した部分的にヒドロキシ基を有するホスファゼン36.9g(0.15ユニットモル)及びアクリル酸クロライド14.5g(0.16モル)を使用した他は合成例7と同様の方法により、黄色固体43.0g(収率95%)のアクリロイルオキシ基を有するフェノキシホスファゼンを得た。前記アセチル化法により水酸基は残存していないことを確認した。また、 1H -

及び ^{31}P -NMR分析を行い、ヒドロキシ基がアクリロイルオキシ基に変換できたことを確認した。

<合成例A>ポリイミドの合成

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA 17.3g(0.030mol)、DMF 30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 5.15g(0.018mol)をDMF 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010(信越シリコーン製)7.47g(0.009mol)を加え、1時間程度攪拌する。最後に、BAPS-M 1.29g(0.003mol)を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(R)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gの可溶性ポリイミドを得た。

【0094】こうして合成したポリイミド15gをジオキソラン50gに溶解させ、Sc(固形分濃度)=30%のワニスを作製した。

<合成例B>ポリイミドの合成

合成例Aで合成したポリイミド20.8g(0.020mol)をジオキソラン55gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030gを添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75g(0.0264mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにしてSc(固形分濃度)=30%の変性ポリイミド溶液を調整した。

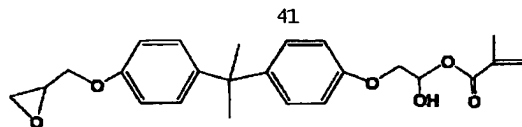
<合成例C>ポリイミドの合成

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに4,4'- (4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物15.6g(0.030mol)、DMF 30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 6.58g(0.023mol)をDMF 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010(信越シリコーン製)5.81g(0.007mol)を加え、1時間程度攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(R)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.0gの可溶性ポリイミドを得た。

【0095】このようにして合成したポリイミド17.94g(0.020mol)をジオキソラン68.5gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030gを添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液に下記化合物(化19)11.4g(0.030mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにしてSc(固形分濃度)=30%の変性ポリイミドを合成した。

【0096】

【化19】



<合成例D>ポリイミドの合成

攪拌機を設置した500 mlのセパラブルフラスコに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 17.64 g (0.060 mol)、DMF 50 gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA1 2.87g(0.045 mol)を加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010 (信越シリコン製) 12.45g (0.015mol)を加え、1時間程度攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(R)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、39.0gの可溶性ポリイミド

をラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 合成例6のフォスファゼン化合物

35重量部(固形分重量換算

で)

(b) 合成例Aにより合成したポリイミド樹脂 50重量部

(c) 炭素-炭素2重結合を有する化合物

ビスフェノールA EO変性 (m+n ≒ 30) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 15重量部

(d) 光反応開始剤

3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン

1重量部

4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン

1重量部

現像性試験を行ったところ、100 μmφの微細な穴及び100 μm/100 μmのラインが現像でき、合格であった。接着強度は500 Pa・mであった。また、難燃性試験は合格であった。

※感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(実施例2)以下に示す(a)~(d)成分を混合して※

(a) 合成例7のフォスファゼン化合物

35重量部(固形分重量換算

で)

(b) 合成例Bにより合成したポリイミド樹脂 50重量部

(c) 炭素-炭素2重結合を有する化合物

ビスフェノールA EO変性 (m+n ≒ 30) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30) 15重量部

(d) 光反応開始剤

3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン

1重量部

4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン

1重量部

現像性試験を行ったところ、100 μmφの微細な穴及び100 μm/100 μmのラインが現像でき、合格であった。接着強度は500 Pa・mであった。また、難燃性試験は合格であった。

★感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(実施例3)以下に示す(a)~(d)成分を混合して★

(a) 合成例8のフォスファゼン化合物

35重量部(固形分重量換算

で)

(b) 合成例Cにより合成したポリイミド樹脂 50重量部

(c) 炭素-炭素2重結合を有する化合物

43

ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) 15重量部

(d) 光反応開始剤

ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド 1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}$ の微細な穴及び $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であった。また、難燃性試験は合格であった。

(実施例4) 以下に示す (a) ~ (d) 成分を混合して*10

(a) 合成例9のフォスファゼン化合物 20重量部 (固形分重量換算で)

合成例10のフォスファゼン化合物 15重量部

(b) 合成例Dにより合成したポリイミド樹脂 50重量部

(c) 炭素-炭素2重結合を有する化合物

ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) 15重量部

(d) 光反応開始剤

ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド 1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}$ の微細な穴及び $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であった。また、難燃性試験は合格であった。

(比較例1) 以下に示す (a) ~ (d) 成分を混合して*

(a) フォスファゼン化合物 0重量部 (固形分重量換算で)

(b) 合成例Aにより合成したポリイミド樹脂 50重量部

(c) 炭素-炭素2重結合を有する化合物

ビスフェノールA EO変性 ($m+n \approx 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30) 50重量部

(d) 光反応開始剤

ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド 1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}$ の微細な穴及び $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であった。また、難燃性試験は不合格であった。

(比較例2) 可溶性ポリイミドの代わりにメタアクリル酸の共重合体溶液 (メタアクリル酸メチル57重量%、メタアクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル10重量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液。固形分濃度32%、重量平均分子量8.5万) を50重量部とした他は、実施例1と同様に行った。

【0098】この感光性ドライフィルムレジストの難燃性試験を行ったところ、炎をあげて燃焼し、規格UL94V-0に不合格であった。

【0099】また、現像性試験を行ったところ、 100

44

*感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

*感光性樹脂組成物を調整し、(1)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

$\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった。(但し、この際の現像液は1%炭酸ナトリウム水溶液で行った)

接着強度は $400\text{Pa}\cdot\text{m}$ であった。

【0100】

【0101】

40 【発明の効果】上記に示したように、本発明の感光性樹脂組成物は、難燃性を有し、微細なパターンを描くことが出来、フィルム状のフォトレジストおよび絶縁保護フィルム永久フォトレジストとして、フレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分に使用される感光性カバーレイフィルムにも好適に用い得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F	7/027	5 0 2	5 0 2
	7/037	5 0 1	5 0 1
	7/038	5 0 4	5 0 4
	7/075	5 1 1	5 1 1
	5 2 1		5 2 1

F ターム (参考) 2H025 AA10 AB11 AB15 AB17 AC01
 AD01 BC14 BC32 BC42 BC69
 CA01 CA20 CA27 CA28 CB25
 CC20 EA08 FA03 FA17
 4J011 PA97 SA21 SA22 SA31 SA63
 SA64 SA76 SA84
 4J026 AB34 BA41 DA02
 4J027 AH03 BA07 BA19 BA20 BA24
 BA27 CB03 CB10